

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-510591

(P2002-510591A)

(43) 公表日 平成14年4月9日(2002.4.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	コード(参考)
C01G 39/00		C01G 39/00	4G048
B01J 23/88		B01J 23/88	4G069
C01G 53/00		C01G 53/00	4H006
C07C 51/25		C07C 51/25	4H039
57/055		57/055	A

審査請求 未請求 予備審査請求 有(全28頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-542100 (P2000-542100)
(86) (22) 出願日	平成11年3月26日(1999.3.26)
(85) 翻訳文提出日	平成12年10月3日(2000.10.3)
(86) 國際出願番号	PCT/EP99/02081
(87) 國際公開番号	W099/51341
(87) 國際公開日	平成11年10月14日(1999.10.14)
(31) 優先権主張番号	198 15 278.7
(32) 優先日	平成10年4月6日(1998.4.6)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(71) 出願人	ピーエーエスエフ アクチエンゲゼル シャフト ドイツ連邦共和国, ルートヴィッヒスハ ーフェン カール-ボッシュストラ セ 38
(72) 発明者	ハルトムート ヒブスト ドイツ連邦共和国 シュリースハイム プラニヒシュトラーセ 23
(72) 発明者	ジグネ ウンフェアリヒト ドイツ連邦共和国 マンハイム ガル テンフェルトシュトラーセ 23
(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二層構造を有する複合金属酸化物材料

(57) 【要約】

モリブデン、バナジウム、アンチモン、W、Nb、Ta、Cr及びCe並びにニッケルの元素の1種又はそれ以上及び場合によりCu、Zn、Co、Fe、Cd、Mn、Mg、Ca、Sr及びBaの元素の1種又はそれ以上を含有する、2成分構造の複合金属酸化物材料並びにアクリル酸の気相接触酸化的製造のための該複合金属酸化物材料の使用。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式I:

(A) p (B) q (I) x

〔式中、変動項目は、以下の意味:〕

 $A = M_{O_{12}} V_a X^1_b X^2_c X^3_d X^4_e X^5_f X^6_g O_x$ $B = X^7_h S b_h H_i O_y$ $X^1 = W, Nb, Ta, Cr$ 及び／又は Ce $X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn$ 及び／又は Zn $X^3 = Sb$ 及び／又は Bi $X^4 = Li, Na, K, Rb, Cs$ 及び／又は H $X^5 = Mg, Ca, Sr$ 及び／又は Ba $X^6 = Si, Al, Ti$ 及び／又は Zr $X^7 = Ni$ であるか、 $Cu, Zn, Co, Fe, Cd, Mn, Mg, Ca$

Sr 及び Ba を含むグループからなる元素の1種またはそれ以上であってもよい

、

 $a = 1 \sim 8$ $b = 0, 2 \sim 5$ $c = 0 \sim 2, 3$ $d = 0 \sim 5, 0$ $e = 0 \sim 2$ $f = 0 \sim 5$ $g = 0 \sim 5, 0$ $h = 0, 1 \sim 5, 0$ $i = 0 \sim 5, 0$ $x, y = (I)$ 中での酸素以外の元素の原子価及び頻度を特定する数字、 $p, q = 0$ 以外の数字、 p/q の比は、 $20; 1 \sim 1 : 80$ であり、

化学組成:

 $A : M_{O_{12}} V_a X^1_b X^2_c X^3_d X^4_e X^5_f X^6_g O_x$ の立体的に延びた領域Aの形での含量 $(A) p$ を含有し、

化学組成：

$X^7, S b, H, O_y$

の立体的に延びた領域Bの形での含量(B)を含有するが、この場合、領域A、Bは、相対的に互いに微粒状のAと微粒状のBとからなる混合物中に分布している]で示される複合金属酸化物材料において、

但し、複合金属酸化物材料(I)の製造のために、アンチモンの少なくとも一部を酸化段階+5で含有するオキソメタレートBの元素状の構成成分の適當な源から、乾燥混合物を製造し、該乾燥混合物を200°Cから600°C未満の温度でか焼することによって得られた少なくとも1種の別個に事前に形成させたオキソメタレートB、

$X^7, S b, H, O_y$

と一緒に用いることとする、複合金属酸化物材料。

【請求項2】 オキソメタレートB：

$X^7, S b, H, O_y$

を微粒状の形で事前に形成させ、引き続き、所望の量比での複合金属酸化物材料A、

$M_{O_{12}} V_a X^{1-b} X^2_c X^3_d X^4_e X^{5-f} X^6_g O_x$

の元素状の構成成分の源を用いて加工して乾燥混合物にし、該乾燥混合物を、250から500°Cの温度でか焼する請求項1に記載の複合金属酸化物の製造法において、オキソメタレートBの少なくとも1種が、アンチモンの少なくとも一部を酸化段階+5で含有するオキソメタレートBの元素状の構成成分の源から、乾燥混合物を製造し、該乾燥混合物を200°Cから600°C未満の温度でか焼することによって得られることを特徴とする、請求項1に記載の複合金属酸化物の製造法。

【請求項3】 触媒として、請求項1に記載の複合金属酸化物を使用することを特徴とする、アクリレインからのアクリル酸の気相接触酸化的製造法。

【請求項4】 一般式：

$X^7, S b, H, O_y$

〔式中、変動項目は、以下の意味：

$X^7 = Ni$ であるか、Cu 及び Zn を含むグループからなる元素の 1 種またはそれ以上であってもよい、

$h = 0, 1 \sim 50,$

$i = 0 \sim 50,$

$y =$ 一般式中の酸素以外の元素の原子価及び頻度を特定する数字]

で示されるオキソメタレート B の製造法において、水性媒体中の三酸化アンチモン及び／又は Sb_2O_4 を、過酸化水素を用いて酸化させて、まず、 Sb (V) 一化合物にし、その際、生じた水性懸濁液に、Ni-カルボネート、場合により Zn-カルボネート及び／又は Cu-カルボネートのアンモニア性水溶液を添加し、その際得られた混合物を乾燥させ、200°C から 600°C 未満の温度でか焼することを特徴とする、オキソメタレート B の製造法。

【請求項 5】 請求項 4 に記載の方法により得られるオキソメタレート B。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、一般式I：

(A) + (B) _q (I) 、

〔式中、変動項目は、以下の意味：

A = M_{o12}V_aX¹_bX²_cX³_dX⁴_eX⁵_fX⁶_gO_x、

B = X⁷₁S_{bh}H_iO_y、

X¹ = W、Nb、Ta、Cr及び／又はCe、有利にW、Nb及び／又はCr、

X² = Cu、Ni、Co、Fe、Mn及び／又はZn、有利にCu、Ni、Co及び／又はFe、

X³ = Sb及び／又はBi、有利にSb、

X⁴ = Li、Na、K、Rb、Cs及び／又はH、有利にNa及び／又是K、

X⁵ = Mg、Ca、Sr及び／又是Ba、有利にCa、Sr及び／又是Ba、

X⁶ = Si、Al、Ti及び／又是Zr、有利にSi、Al及び／又是Ti、

X⁷ = Niであるか、Cu、Zn、Co、Fe、Cd、Mn、Mg、Ca、Sr及びBaを含むグループからなる元素の1種またはそれ以上であってもよい、

a = 1～8、有利に2～6、

b = 0.2～5、有利に0.5～2.5、

c = 0～23、有利に0～4、

d = 0～50、有利に0～3、

e = 0～2、有利に0～0.3、

f = 0～5、有利に0～2、

g = 0～50、有利に0～20、

h = 0.1～50、有利に0.2～20、特に有利に0.2～5、

i = 0~50、有利に0~20、特に有利に0~12、

x, y = (I) 中での酸素以外の元素の原子価及び頻度を特定する数字、

p, q = 0以外の数字、p/qの比は、20; 1~1:80、有利に10:

1~1:35、特に有利に2:1~1:3であり、

化学組成:

A: $M_{O_{12}}V_aX^{1_b}X^{2_c}X^{3_d}X^{4_e}X^{5_f}X^{6_g}O_x$

の立体的に延びた領域Aの形での含量(A)を含有し、

化学組成:

B: $X^{7_1}S_{b_h}H_iO_y$

の立体的に延びた領域Bの形での含量(B)を含有するが、この場合、領域A、Bは、相対的に互いに微粒状のAと微粒状のBとからなる混合物中に分布している]で示され、

但し、複合金属酸化物材料(I)の製造のために、アンチモンの少なくとも一部を酸化段階+5で含有するオキソメタレートBの元素状の構成成分の適当な源から、乾燥混合物を製造し、該乾燥混合物を200°Cから600°C未満、有利に200°Cから580°C以下、特に有利に250°Cから550°C以下の温度でか焼することによって得られた少なくとも1種の別個に事前に形成させたオキソメタレートB、

$X^{7_1}S_{b_h}H_iO_y$ 、

と一緒に用いることとする複合金属酸化物材料に関するものである。

【0002】

更に、本発明は、複合金属酸化物材料(I)の製造法並びにアクリル酸にするためのアクリレインの気相接触酸化のための触媒としての使用に関するものである。

【0003】

国際公開番号WO96/27437号は、元素のMo、V、Cu及びNbを主要成分として含有し、そのX線回折ダイヤグラムが、22.2°の2θ値で極めて強い強度の線を示す複合金属酸化物材料に関するものである。国際公開番号WO96/27437号は、アクリル酸にするためのアクリレインの気相接触酸化

のための適当な触媒として、この複合金属酸化物材料を推奨している。更に、国際公開番号WO 96/27437号は、前記複合金属酸化物材料の製造のためのアンチモン源として、 Sb_2O_3 を使用することを推奨している。国際公開番号WO 96/27437号は、 Sb 含有成分の事前の製造を教示していない。

【0004】

欧州特許第235760号Bは、 Sb 、 Mo 、 V 及び/又は Nb を含有する複合金属酸化物材料に関するものであるが、これは、アクリル酸にするためのアクリレインの気相接触酸化のための触媒として適している。この複合金属酸化物材料の製造のためのアンチモン源としては、欧州特許第235760号Bは、600°Cから900°Cの温度で事前に製造したアンチモネートを使用することを推奨している。

【0005】

公知技術水準の複合金属酸化物材料の欠点は、アクリル酸にするためのアクリレインの気相接触酸化のための触媒としてのその使用の際に、その活性及びアクリル酸液性の選択性が、全面的には満足のいくものではないということである。

【0006】

従って、本発明の課題は、アクリル酸にするためのアクリレインの接触酸化のための触媒としての使用の際に、公知技術水準の触媒の欠点を、必要に応じてなお低減した範囲で有している新規複合金属酸化物材料を提供することであった。

【0007】

従って、冒頭で定義した複合金属酸化物材料(I)を見出した。

【0008】

中でも特に有利な材料(I)は、その領域Aが、

$X^1 = W$ 及び/又は Nb 、

$X^2 = Cu$ 及び/又は Ni 、

$X^5 = Ca$ 及び/又は Sr 、

$X^6 = Si$ 及び/又は Al 、

$a' = 2 \sim 6$ 、

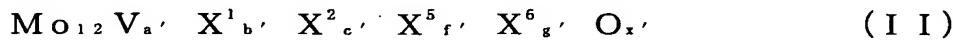
$b' = 0.5 \sim 2.5$ 、

c' = 0~4、

f' = 0~2、

g' = 0~2及び

x' = (II) 中での酸素以外の元素の原子価及び頻度を特定する数字を有する以下の一般式 (II) :



で示される組成を有しているものである。

【0009】

更に、本発明による複合金属酸化物材料 (I) の含量 (A) p、(B) qの少なくとも1つが、化学組成AもしくはBの立体的に延びた領域の形で複合金属材料中に含まれている場合には、その最大直径 d_A もしくは d_B (その領域の表面 (インターフェース) の上に存在し、かつ該領域の重心を通る2点間のもっとも長い接線) は、0より大きく300 μm 、有利に0.01~100 μm 特に有利に0.05~50 μm 、中でも特に有利に0.05~20 μm である。

【0010】

勿論、最大直径は、0.05~1.0 μm 又は75~125 μm であってもよい (最大直径の試験による測定により、例えば走査電子顕微鏡 (REM) を用いる微細構造分析を実施する)。

【0011】

通常、本発明による複合金属酸化物材料中の含量 (B) qは、本質的に結晶形で存在している。即ち、通常、領域Bは、本質的に小さな結晶体からなり、その最大寸法は、典型的には0.05~20 μm である。勿論、含量 (B) qは、非晶質及び/又は微晶質で存在することもある。

【0012】

殊に、領域Bが本質的に、 α -銅アンチモネート及び/又は β -銅アンチモネート $CuSb_2O_6$ のトリルチル構造タイプを有する結晶体からなる本発明による複合金属酸化物材料は有利である。 α - $CuSb_2O_6$ は、正方晶系トリルチル構造で結晶化する (E. -O. G i e r e 他、J. Solid State Chem. 131 (1997) 263~274) のに対して、 β - $CuSb_2O_6$ は、

单斜晶系のひずんだトリルチル構造を有している (A. Nakua他、J. Solid State Chem. 91 (1991) 105~112又はJCPDS-ICDDインデックスのインデックスカード17-284の比較回折図形、1989)。その上更に、領域Bは、ミネラルパートツィテ (Parzite)、種々の組成を有する銅-アンチモニー酸化物-ヒドロキシドCu_xSb_{2-x}(O、OH、H₂O)_{6~7} (y≤2, 0≤x≤1) のパイロクロール構造を有している (B. Mason他、Mineral. Mag. 30 (1953) 100~112又はJCPDS-ICDDインデックスのインデックスカード7-303の比較回折図形、1996)。

【0013】

更に、領域Bは、銅アンチモネートCu₉Sb₄O₁₉の構造 (S. Shimada他、Chem. Lett. 1983, 1875~1876又はS. Shimada他、thermochim. Acta 133 (1988) 73~77又はJCPDS-ICDDインデックスのインデックスカード45-54の比較回折図形) 及び/又はCu₄SbO_{4.5}の構造 (S. Shimada他、thermochim. Acta 56 (1982) 73~82又はS. Shimada他、thermochim. Acta 133 (1988) 73~77又はJCPDS-ICDDインデックスのインデックスカード36-1106の比較回折図形) を有する結晶体からなっていてもよい。

【0014】

勿論、領域Bは、前記の構造体からなる混合物である結晶体からなっていてもよい。

【0015】

本発明による材料(I)は、簡単な方法で、例えば、まず、オキソメタレートB、
 $X^{7-} \cdot Sb_5H_5O_y$

を、出発材料1として微粒状の形で別個に事前に形成させることによって得られる。オキソメタレートBは、その元素状の構成要素の適当な源から、好ましくは微粒状の密接な乾燥混合物を製造し、これを、200℃から1200℃、有利に

200°Cから850°C、特に有利に250°Cから600°C未満、多くの場合に≤550°Cの温度でか焼する（通常、10分間から数時間）ことによって製造することができる。出発材料1のオキソメタレートB（以下、オキソメタレートB*と命名する）の少なくとも一部が、アンチモンの少なくとも一部を酸化段階+5で含有するオキソメタレートBの元素状の構成成分の適當な源から、好ましくは微粒状の有利に緊密な乾燥混合物を製造し、該乾燥混合物を200°Cから600°C未満、有利に200°Cから≤580°C、特に有利に250°Cから≤550°C、多くの場合に≤500°Cの温度でか焼する（通常、10分間から数時間）ことによって得られることのみが、発明の本質である。オキソメタレートBの前駆物質のか焼は、通常、不活性ガス下、あるいはまた不活性ガスと酸素とからなる混合物、例えば空気あるいはまた純粹な酸素下で行うこともできる。還元雰囲気下のか焼も可能である。通常、必要とされるか焼時間は、か焼温度の上昇とともに短くなる。微粒状出発材料1のオキソメタレートB*の含量は、出発材料1に対して、少なくとも10質量%、有利に少なくとも20質量%、多くの場合に少なくとも30質量%又は40質量%、有利に少なくとも50質量%、あらに有利に少なくとも60質量%、多くの場合に少なくとも90質量%又は95質量%、中でも特に有利に100質量%である。

【0016】

オキソメタレートB*は、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第2407677号明細書中に詳細に記載された製造法により得られる。これらの中で、水性媒体中の三酸化アンチモン及び/又はSb₂O₃を、化学量論的等量又はこれを上回る量の過酸化水素を用いて、40~100°Cの間の温度で酸化させて、アンチモン(V) - オキシドヒドロキシドヒドレートにするが、この酸化の事前、この酸化の間及び/又はこの酸化の後に、オキソメタレートB*の通常の元素状の構成成分の適當な出発化合物の水溶液及び/又は懸濁液を添加し、引き続き、生じた水性混合物を乾燥させ（有利に噴霧乾燥させる（入り口温度：250~600°C、出口温度：80~130°C）、その後、密接な乾燥混合物を前記のようにか焼する処理法は有利である。）

【0017】

前記の方法の場合、例えば5～33質量%又はそれ以上の含量でH₂O₂を含有する水性過酸化水素溶液を使用することができる。オキソメタレートB*の通常の元素状の構成成分の適当な出発化合物の事後の添加は、就中、これらが、過酸化水素を触媒反応により分解できる場合には推奨される。勿論、あるいはまた生じたアンチモン(V)一オキシドヒドロキシドヒドレートを水性媒体から単離することもできるし、例えば乾燥させて、オキソメタレートB*の通常の元素状の区成成分の適当な微粒状出発化合物と密接混合させ、引き続き、この密接混合物を前記のようにか焼することもできる。

【0018】

本質的に、オキソメタレートB、B*の元素源の場合、既に酸化物であるか又は加熱によって、場合により酸素の存在下に酸化物に変換可能である化合物である。

【0019】

従って、酸化物とともに、出発化合物としては、就中、ハロゲン化物、硝酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩、炭酸塩及び／又はヒドロキシドが該当する（遅くとも、か焼の際に、崩壊及び／又は分解して完全にガス状の漏出する化合物にすることができるNH₄OH、NH₄CHO₂、CH₃COOH、NH₄CH₃CO₂又は蔥酸アンモニウムのような化合物を、付加的に混入することができる）。一般に、オキソメタレートBの製造には、乾燥した形又は湿った形での出発化合物の密接混合を行うことができる。乾燥した形で行われる場合には、出発化合物は、好ましくは、微粒状粉末として使用する。しかしながら、有利に、密接混合は、湿った形で行われる。この場合通常、出発化合物は、水溶液及び／又は懸濁液の形で互いに混合させる。混合工程の終了後に、液体材料を乾燥させ、かつ乾燥後にか焼する。有利に、乾燥は噴霧乾燥によって行われる。

【0020】

か焼を行った後に、オキソメタレートB、B*を、再度微粉碎し（例えば湿式粉碎又は乾燥粉碎、例えばボールミル中又は噴射粉碎によって）、その際得られた、多くの場合に本質的に球状の粒子からなる粉末から、本発明による複合金属酸化物(I)にとって望ましい最大直径範囲内に存在する最大粒径を有する粒子

の種類（通常、0より大きく300μm、多くの場合、0.01～200μm、有利に0.01～100μm、特に有利に0.05～10μm）を、自体公知の方法で実施すべき分類（例えば、湿式篩別又は乾式篩別）によって分離することができる。

【0021】

一般式 (X^7)_a Sb_bHiO_y [式中、 $X^7 = Ni$ 及び場合により Cu 及び/又は Zn] で示されるオキソメタレート B* の 1 つの有利な製造法は、水性媒体中の三酸化アンチモン及び/又は Sb₂O₃ を、まず、有利に微粒状の Sb (V) 一化合物、例えば Sb (V) 一オキシドヒドロキシドヒドレートに変換させ、その際生じた水性懸濁液に、Ni 一カルボネート及び場合により Zn 一カルボネート及び/又は Cu 一カルボネートのアンモニア性水溶液（例えば Cu₂(OH)₂CO₃ の組成を有していてもよい）を添加し、生じた水性混合物を乾燥、例えば前記のように噴霧乾燥させ、得られた粉末を、場合により引き続く水を用いる混練、その後に続く押し出し及び乾燥後に、前記のようにか焼することにある。

【0022】

オキソメタレート B* とは異なるオキソメタレート B の場合、三酸化アンチモン水性懸濁液から出発して、その中に X^7 一構成成分を硝酸塩及び/又は酢酸塩として溶解させ、生じた水性混合物を、前記のように噴霧乾燥させ、次に、生じた粉末を前記のようにか焼することは、特に有用であることが判明した。

【0023】

X^7 における Ni の含量は、本発明によれば、 ≥ 1 モル%、又は ≥ 5 モル%、又は ≥ 10 モル%、又は ≥ 20 モル%、あるいはまた ≥ 30 モル%、又は ≥ 40 モル%、又は ≥ 50 モル%であってもよい。勿論、Ni の前記の含量は、 ≥ 60 モル%、又は ≥ 70 モル%、又は ≥ 80 モル%、又は ≥ 90 モル%であってもよい。あるいはまた、 X^7 は、Ni だけであってもよい。

【0024】

前記のように事前に形成させた出発材料 1 を、次に、複合金属酸化物材料 (I) の製造のために、望ましい量比で、複合金属酸化物材料 A、
 $M_{0.12}V_aX^{1-b}X^{2-c}X^{3-d}X^{4-e}X^{5-f}X^{6-g}O_x$

で示される元素状の構成成分の適當な源と密接に接触させ、これから生じる乾燥混合物を、250℃から500℃の温度でか焼することもできるが、この場合、か焼は、不活性ガス（例えばN₂）、不活性ガスと酸素とからなる混合物（例えば空気）、還元作用のガス、例えば炭化水素（例えばメタン）、アルデヒド（例えばアクリレイン）又はアンモニア下あるいはまたO₂と還元作用のガス（例えば前記の全てのもの）とからなる混合物下に、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第4335973号明細書中に記載されているようにして行うことができる。還元条件下でのか焼の場合、金属製の構成成分が元素にまでは還元されないことに注意すべきである。か焼時間は、通常、数時間にわたっており、通常、か焼温度の増大とともに短くなる。この場合、本質的に複合金属酸化物材料の元素状の構成成分の源とは、一般に公知であるように、既に酸化物であるか又は加熱によって少なくとも酸素の存在下で酸化物に変換可能な化合物である。酸化物とともに、出発化合物としては、就中、ハロゲン化物、硝酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、酢酸塩、炭酸塩又はヒドロキシドが該当する。また、Mo、V、W及びNbの適當な出発化合物は、これらのオキソ化合物（モリブデン酸塩、バナジン酸塩、タンクステン酸塩及びニオブ酸塩）もしくはこれらから誘導される酸である。

【0025】

出発材料1と、複合金属酸化物材料A（出発材料2）の源との緊密な接触は、乾式並びに湿式で行うことができる。後者の場合、専ら、事前に形成させた複合金属酸化物B、B^{*}が溶解しないよう注意を払わなければならない。水性媒体中では、後者は、7から著しく逸脱しないpH値及び≤60℃もしくは≤40℃の温度で通常保証されている。密接な接触が湿式で行われる場合には、引き続き通常、（有利に噴霧乾燥によって）乾燥させて乾燥材料にする。

【0026】

かかる乾燥材料は、乾燥混合の範囲内で自動的に生じる。

【0027】

従って、可能な混合法の種類としては、例えば以下のものが該当する：

- 乾燥し、微粒状で事前に形成させた出発材料1と、所望の複合金属酸化物A

の元素状の構成成分の乾燥し、微粒状の出発化合物とを、所望の量比でミキサー、混練機又はミル中で混合する；

b. 微粒状の複合金属酸化物Aを、その元素状の構成要素の適當な出発化合物の密接混合（乾式又は湿式）、引き続き、これから生じた密接な乾燥混合物の250℃から500℃でのか焼（か焼時間、か焼雰囲気及び元素源に関しては、上記のものが当てはまる）によって事前に形成させ；事前に形成させた複合金属酸化物Aを微粒状にし、微粒状の出発材料1と、所望の量比で、a. と同様に混合させるが；この混合法の種類の場合、生じた混合物の最終的なか焼は必須ではない；

c. 所望の複合金属酸化物Aの元素状の構成成分の出発化合物の水溶液及び／又は懸濁液中に、事前に形成させた出発材料1の必要量を攪拌導入し、引き続き、噴霧乾燥させるが；勿論、所望の複合金属酸化物Aの元素状の構成成分の出発化合物の代わりに、既にb. により事前に形成させた複合金属酸化物A試合を使用することもできる。

【0028】

勿論、a. 、b. 及び／又はc. の間に存在する全ての混合法の種類を使用することもできる。生じた密接な乾燥混合物を、引き続き、前記のようにか焼す、その後所望の触媒寸法に成形することもできるし、その反対もできる。あるいはまた、原理的には、か焼した（又は混合法の種類b. の使用の際には場合によりか焼していない）乾燥混合物を粉末触媒として使用することもできる。

【0029】

出願人らの試験により、出発材料1と出発材料2とを含む乾燥混合物のか焼の際には、本質的に、出発材料1の成分と出発材料2の成分との溶融（融合）は行われず、出発材料1中に含まれる結晶自体の構造タイプは、本質的に保持されたままであることが多いということが判明した。

【0030】

これは、既に示唆したように、その際得られた本質的に球状の粒子からなることが多い粉末からの、事前に形成させた出発混合物1の粉碎後に、複合金属酸化物材料（I）にとって望ましい最大直径の範囲に存在する最大粒径を有する粒子

の種類（通常、0より大きく300μm、有利に0.01～200μm、特に有利に0.05～10μm）を、自体公知の方法で実施すべき分類（例えば、湿式篩別又は乾式篩別）によって分離することができ、所望の複合金属酸化物材料の製造のために合わせて使用する可能性を開くものである。

【0031】

アクリル酸にするためのアクリレインの気相接触酸化のための触媒としての本発明による複合金属酸化物材料（I）の使用の場合、所望の触媒寸法にするための成形は、有利に、予備成形した不活性触媒担持材上への施与によって行われるが、その際、最終的なか焼の前又は後に施与を行うことができる。この場合、通常の担持材料、例えば多孔性又は無孔性の酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化トリウム、二酸化ジルコニウム、炭化珪素又は珪酸塩、例えば珪酸マグネシウム又は珪酸アルミニウムを使用することができる。担体を規則的又は不規則的に成形されていてもよいが、この場合、明瞭に付与された粗面を有する規則的に成形された担体、例えば球体又は中空円筒が有利である。これらの内では、球体が特に有利である。直径が1～8mm、有利に4～5mmであるステアタイトからなる本質的に無孔性で粗面の球状担体が特に有利である。活性材料の層厚は、好ましくは50～500μm、有利に150～250μmの範囲内で選択される。担体の被覆のためのかかるシェル触媒の製造の際に、通常、施与すべき粉末材料を湿らせ、施与後に、例えば熱気を用いて再度乾燥させる。

【0032】

担体の被覆を、シェル触媒の製造のために、通常、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第2909671号明細書又は欧州特許出願公開第293859号明細書から既に公知である適当な回転可能な容器中で実施する。通常、担体被覆の前に当該の材料をか焼する。

【0033】

適当な方法の場合、欧州特許出願公開第293859号明細書に記載の被覆法及びか焼法を、自体公知の方法で生じた複合金属酸化物活性材料が、0.50m²/gの比表面積、0.10～0.90cm³/gの比細孔容量及びそれぞれ、全細孔容量の少なくとも10%が0.1μmから<1μm、1.0μmから<1.0

μm 及び $10\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ の直径範囲に割り当てられる細孔直径分布を有するように用いることができる。また、欧州特許出願公開第293859号明細書中に有利であるとして挙げられた細孔直径分布に調節することもできる。

【0034】

勿論、本発明による複合金属酸化物材料を、中実触媒として運転することもできる。これに関しては、出発材料1及び2を包囲する密接な乾燥混合物を、所望の触媒寸法にするために有利に（例えばタブレット化、押し出し又は圧出を用いて）直接圧縮するが、この場合、場合により、自体常用の助剤、例えばグラファイト又はステアリン酸を、滑剤及び／又は成形助剤及び補強剤、例えばガラス、アスベスト、炭化珪素又はチタン酸カリウムからなる微纖維を添加することができ、かつか焼する。一般に、この場合にも、成形の前にか焼することができる。有利な中実触媒寸法は、 $2\sim10\text{mm}$ の外径及び長さ及び $1\sim3\text{mm}$ の肉厚を有する中空円筒である。

【0035】

本発明による複合金属酸化物材料は、殊に、アクリル酸にするためのアクリレインの気相接触酸化のための（事前に定めた反応で）高められた活性及び選択性を有する触媒として適している。通常、この方法の場合、プロパンの接触気相酸化によって製造されたアクリレインを使用する。一般に、アクリレインを含有する反応ガスを、中間精製せずに、前記のプロパン酸化に使用する。通常、アクリレインの気相接触酸化は、異種固定床酸化として、管束反応器中で実施する。酸化剤としては、自体公知の方法では、酸素を、好ましくは適当な不活性ガスで希釈して（例えば空気の形で）使用する。適当な希釈ガスは、例えば N_2 、 CO_2 、炭化水素、返送された反応排ガス及び／又は水蒸気である。通常、アクリレイン酸化の場合、 $1:(1\sim3):(0\sim20):(3\sim30)$ 、有利に $1:(1\sim3):(0.5\sim10):(7\sim18)$ アクリレイン：酸素：水蒸気：不活性ガスの体積比に調節する。反応圧力は、一般に $1\sim3$ バールであり、全空間付加は、有利に $1000\sim3500\text{Nl}/\text{l/h}$ である。典型的な多管固定床反応器は、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第2830765号明細書、同第2201528号明細書又は米国特許第3147084号明細書に記載されている。反

応温度は、通常、アクリル酸にするためアクリル酸の気相接触酸化とともに、本発明による処理生成物は、オレフィン系不飽和アルデヒド及び／又はカルボン酸にするための別の有機化合物、特に別の有利にC—原子3～6個を有するアルカン、アルカノール、アルカナール、アルケン及びアルケノール（例えばプロピレン、メタクロレイン、第三ブタノール、第三ブタノールのメチルエーテル、イソブテン、イソブタン又はイソブチルアルデヒド）の気相接触酸化並びに相応するニトリル（就中、アクリルニトリルにするためのプロパンのアンモキシデーション及びメタクリルニトリルにするためのイソブテンもしくは第三ブタノールのアンモキシデーション）を触媒することも可能である。例えば、アクリル酸、メタクロレイン及びメタクリル酸の製造が挙げられる。しかし、これらは、オレフィン系化合物の酸化脱水にも適している。

【0036】

変換率、選択性及び滞留時間は、この文献中においては、別記しない限り、以下のようにして定義されている：

【0037】

【数1】

$$\text{アクリル酸の変換率} U (\%) = \frac{\text{変換したアクリル酸のモル数}}{\text{使用したアクリル酸のモル数}} \times 100$$

【0038】

【数2】

$$\text{アクリル酸形成の選択性} S \% = \frac{\text{アクリル酸に変換したアクリル酸のモル数}}{\text{変換したアクリル酸全体のモル数}} \times 100$$

【0039】

【数3】

$$\text{滞留時間 (秒)} = \frac{\text{触媒を充填した反応器 (1) の空き容量}}{\text{混合した合成ガス量 (Nl/h)}} \times 3600$$

【0041】

実施例

I. 触媒製造

例

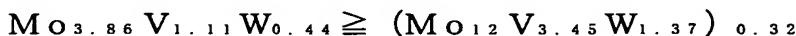
a) 出発材料1の製造

攪拌下に、83.0質量%の含量でSbを有するSb₂O₃ 946.0 gを、水4 l中に懸濁させた。室温(25°C)で、30質量%のH₂O₂水溶液822.4 gを添加した。次に、この懸濁液を、更に攪拌下に、1時間で100°Cにまで昇温させ、かつ5時間にわたって還流下に前記温度で保持した。引き続き、100°Cに加熱した水性懸濁液の中に、30分間で、水4 l中のCu 32.0質量%の含量を有するCu (CH₃COO)₂ 536.0 g及び23.6質量%のNi含量を有するNi (CH₃COO)₂ · 4H₂O 74.6の溶液を添加したが、その際、全水性混合物の温度は60°Cに低下した。この温度で、引き続き25質量%のアンモニア水溶液407.9 gを添加した。この後、該水性懸濁液を、80°Cで2時間、後攪拌し、次に、室温(25°C)にまで冷却させた。最終的に、該水性懸濁液を噴霧乾燥させた(入口温度: 350°C、出口温度: 110°C)。生じた噴霧粉末を、回転管炉(2 l内容量)中で、空気100 Nl/hの導通下に、段階的に、まず1時間で150°Cにまで加熱し、次に4時間で200°Cにまで加熱し、最終的に2時間で300°Cにまで加熱し、この最後の温度で1時間にわたって保持した。引き続き、得られた粉末を、1.5時間で400°Cにまで加熱し、かつこの温度で1時間にわたって熱処理した。得られた粉末は、48.0 m²/gのBET-比表面積(DIN 66131により、ブルナウアーエメット-テラーによるガス吸着(N₂)によって測定)及び化学量論的量の元素(Cu_{0.9}Ni_{0.1})Sb_{2.15}O_y(y ≤ 6.375)を有している。この粉末は、ミネラルパートツィテのX線回折反射を示したが、これは、JCPDS-ICDD-インデックス1996の比較スペクトル7-0303に相応していた。

【0042】

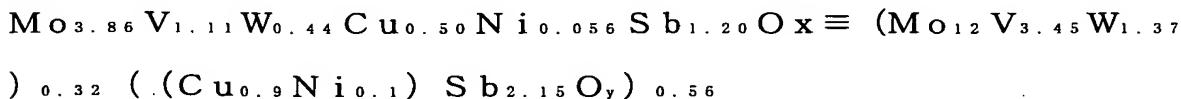
b) 出発材料2の製造

水5030g中に、95°Cで、順次、アンモニウムヘプタモリブデートヘプタヒドарат682.4g (MoO₃ 81.5質量%)、アンモニウムメタバナデート131.0g (V₂O₅ 77.3質量%)及びアンモニウムパラタングステン酸ヘプタヒドарат (WO₃ 89.0%)を溶解させた。従って、この水溶液 (出発材料2)は、以下の化学量論的量の元素をを基礎としていた：



c) 複合金属酸化物材料M及びシェル触媒SMの製造

前記により得られた清澄でオレンジ色に着色された溶液 (出発材料2)を、25°Cにまで冷却させ、酢酸アンモニウム150.0gを添加した。出発材料1から、239.0gを、25°Cにまで例1させた水溶液中に攪拌混入したので、前記の化学量論的単位のモル比0.56 (出発材料1) 対0.32 (出発材料2)であった。生じた懸濁液を、25°Cで、1時間にわたって後攪拌し、引き続き、水性混合物を噴霧乾燥させた。この後、噴霧粉末を水70質量%と酢酸30質量%とからなる混合物と一緒に (液体0.35kg/噴霧粉末kg) 混練した (Werner und Pfeiderer社の混練機LUK 2.5)。得られた混練品を、16時間にわたって、空気貫流させた空気循環炉中、110°Cで乾燥させた。引き続き微粉碎された混練品を、空気/窒素混合物 (空気15N1/h及び窒素200N1/h) で貫流した円筒状回転管炉 (内径: 12.5cm、加熱した長さ: 50cm) 中でか焼した。回転管の加熱した帯域中に、か焼品700gを導入した。か焼の範囲内で、まず、60分間で325°Cにまで加熱し、次にこの温度で4時間保持した。引き続き、20分間で400°Cにまで昇温させ、この温度で、1時間保持した。生じた触媒活性複合金属酸化物材料は、以下の化学量論的量を有していた：



か焼した活性材料の粉碎後に、回転ドラム中の無孔性で粗面で4~5mmの直径のステアタイト球体で、ステアタイト球体それぞれ400g当たりに活性粉末

60 g の量で水の添加と同時に被覆した（ドイツ連邦共和国特許出願公開第4442346号明細書による被覆法）。引き続き、得られたシェル触媒SMを110°Cの熱風で乾燥させた。

【0043】

比較例

比較複合金属酸化物材料VM及び比較シェル触媒VSMの製造を、例1で行ったのと同様に行ったが、出発材料1の製造のために、か焼の際に、最終的に400°Cで1時間ではなく800°Cで1時間熱処理したことが異なっている。

【0044】

I I . アクリル酸にするためのアクリレインの気相酸化のための触媒としての I . からのシェル触媒の使用

シェル触媒を、管状反応器中に充填し（V2A-スチール、内径25 mm、触媒嵩量2000 g、塩浴熱処理）、2.0秒の滞留時間で、

アクリレイン	5 容量%
酸素	7 容量%
水蒸気	10 容量% 及び
窒素	78 容量%

の組成のガス状混合物を導入した。塩浴温度を、成形の終了後に、一回の通過で、99%の均一なアクリレイン変換率Uを生じるように絶えず調節した。反応器から留出する精製物ガス混合物をガスクロマトグラフィーにより分析した。種々の触媒を使用するアクリル酸形成の選択性についての結果並びに必要とされる塩浴温度を以下の表に示す：

【0045】

【表1】

触媒	塩浴温度 (℃)	S %
S M	2 6 6	9 5. 5
V S M	2 7 6	9 3. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/EP 99/02081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J23/887 C07C51/25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 05 060 A (BASF AG) 24 August 1995 (1995-08-24) claims 1,8,15-17	1-5
A	DE 43 02 991 A (BASF AG) 4 August 1994 (1994-08-04) claims 1-4	1-3
A	DE 26 35 031 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 28 July 1977 (1977-07-28) claims 1,4,7 examples 1,2,6	1-3
A	EP 0 686 600 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 13 December 1995 (1995-12-13) examples 2-6	4,5
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"D" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 1999

Date of mailing of the International search report

12.08.99

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3010

Authorized officer

Zuurdeeg, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/02081

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 24 07 677 A (VNII REAKTIWON I KHM TSCHISTY) 21 August 1975 (1975-08-21) cited in the application claims 1,3	4,5
A	EP 0 758 562 A (NIPPON KAYAKU KK) 19 February 1997 (1997-02-19) & WO 96 27437 A (NIPPON KAYAKU KK; SUGI HIDEKI (JP); SAKAI FUMIO (JP); WADA KOICHI) 12 September 1996 (1996-09-12) cited in the application	
A	EP 0 235 760 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 9 September 1987 (1987-09-09) cited in the application	
A	EP 0 668 104 A (BASF AG) 23 August 1995 (1995-08-23)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP99/02081

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See Supplemental Sheet ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational Application No
PCT/EP 99/02081

Continuation of Box I.2

Valid patent claims 1-3 relate to an excessively large number of possible compounds, of which only a small proportion is supported by the description as defined by PCT Art. 6 and/or can be considered as disclosed in the patent application as defined by PCT Art. 5. In the present case, the patent claims lack the necessary support and the patent application lacks the necessary disclosure to such an extent that a meaningful search covering the entire range of protection sought for appears to be impossible. For this reason, the search was directed towards those parts of the patent claims that appeared to be supported or disclosed as previously defined, namely those parts referring to the compounds as cited in the examples including closely related homogenous compounds.

The applicant is reminded that patent claims relating to inventions for which no international search report has been established cannot normally be considered as subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). In its capacity as International Preliminary Examining Authority, the EPO does not carry out a preliminary examination for subjects on which no search is available. This also applies in the case of changes made to the patent claims after the international search report (Art. 19 PCT) has been received or in the case that the applicant files new patent claims during the process as defined by PCT Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 99/02081

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4405060 A	24-08-1995	CA 2142568 A CN 1116133 A CZ 9500397 A DE 59505738 D EP 0668103 A JP 7267637 A US 5521137 A	18-08-1995 07-02-1996 18-10-1995 02-06-1999 23-08-1995 17-10-1995 28-05-1996
DE 4302991 A	04-08-1994	CA 2114681 A CN 1093950 A CZ 9400213 A DE 59400838 D EP 0609750 A ES 2092840 T JP 6279030 A US 5446004 A US 5493052 A	04-08-1994 26-10-1994 17-08-1994 21-11-1996 10-08-1994 01-12-1996 04-10-1994 29-08-1995 20-02-1996
DE 2635031 A	28-07-1977	JP 1058262 C JP 52023589 A JP 56000097 B CS 200497 B GB 1553393 A IT 1062671 B US 4075127 A	31-07-1981 22-02-1977 06-01-1981 15-09-1980 26-09-1979 20-10-1984 21-02-1978
EP 0686600 A	13-12-1995	CA 2125419 A FI 942703 A JP 6219743 A NO 942148 A US 5707552 A AT 160557 T DE 69407031 D DE 69407031 T ES 2109549 T US 5766512 A US 5906679 A	09-12-1995 09-12-1995 09-08-1994 11-12-1995 13-01-1998 15-12-1995 08-01-1998 16-04-1998 16-01-1998 16-06-1998 25-05-1999
DE 2407677 A	21-08-1975	BE 811183 A FR 2261226 A	19-08-1974 12-09-1975
EP 0758562 A	19-02-1997	JP 8299797 A BR 9605919 A CN 1148352 A WO 9627437 A ZA 9601703 A	19-11-1996 18-11-1997 23-04-1996 12-09-1996 20-08-1996
EP 0235760 A	09-09-1987	JP 1913978 C JP 6038918 B JP 62201646 A JP 1888676 C JP 6009658 B JP 62213846 A CN 1010179 B CZ 8701285 A US 4769357 A SU 1598857 A	23-03-1995 25-05-1994 05-09-1987 07-12-1994 09-02-1994 19-09-1987 31-10-1990 15-12-1994 06-09-1988 07-10-1990

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 99/02081

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0668104 A	23-08-1995	DE 4405514 A	24-08-1995
		DE 4440891 A	23-05-1996
		CA 2142770 A	23-08-1995
		CN 1109800 A	11-10-1995
		CZ 9500412 A	14-08-1996
		DE 59505944 D	24-06-1999
		JP 7267647 A	17-10-1995
		US 5686373 A	11-11-1997

フロントページの続き

(51) Int.C1.	識別記号	F I	「マコト」(参考)
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
(81) 指定国 E P (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), E A (A M, A Z, B Y, K G, K Z, M D, R U, T J, T M), A L, A U, B G, B R, B Y, C A, C N, C Z, G E, H U, I D, I L, I N, J P, K R, K Z, L T, L V, M K, M X, N O, N Z, P L, R O, R U, S G, S I, S K, T R, U A, U S, Z A			
F ターム(参考) 4G048 AA03 AA04 AA05 AB01 AB02 AC08 AD03 AD06 AE05 AE08 4G069 AA03 AA08 BA15B BB06A BB06B BC02A BC03A BC04A BC05A BC06A BC09A BC10A BC12A BC14A BC16A BC25A BC26A BC26B BC31A BC31B BC35A BC36A BC43A BC50A BC51A BC54A BC54B BC55A BC56A BC58A BC59A BC59B BC60A BC60B BC62A BC66A BC67A BC68A BC68B BD05A CB17 DA05 EA04Y EA06 EB15Y EB18Y EC22Y FA01 FA02 FB07 FB30 FC07 FC08 4H006 AA02 AC46 BA02 BA05 BA06 BA07 BA08 BA09 BA10 BA12 BA13 BA14 BA16 BA19 BA20 BA21 BA30 BA33 BE30 BS10 4H039 CA65 CC30			